

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-308578 ✓

(43)Date of publication of application : 28.11.1995 ✓

(51)Int.Cl.

B01J 23/84

B01D 53/88

B01D 53/94

B01J 23/89

(21)Application number : 06-131186 ✓

(71)Applicant : DAIHATSU MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 20.05.1994

(72)Inventor : TANAKA HIROHISA  
YAMADA KOJI

### (54) EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To remove NO<sub>x</sub> even in lean region.

CONSTITUTION: A (La<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>)NiO<sub>3</sub> perovskite type multiple oxide powder carrying Rh (0.04wt.%) is obtained by mixing a rhodium nitrate aq. solution with a (La<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>)NiO<sub>3</sub> perovskite type multiple oxide powder so as to become 0.04wt.% expressed in terms of rhodium and drying and firing the mixture.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.07.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JAPANESE [JP,07-308578.A]

---

CLAIMS	DETAILED DESCRIPTION	TECHNICAL FIELD	PRIOR ART	EFFECT OF THE INVENTION	TECHNICAL PROBLEM	MEANS
EXAMPLE	DESCRIPTION OF DRAWINGS	DRAWINGS				

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The catalyst for emission gas purification characterized by including nickel to B site of the perovskite mold multiple oxide in which a general formula is shown by  $ABO_3$ .

[Claim 2] The catalyst according to claim 1 a general formula is indicated to be by  $A_1-xA'xNi_{1-y}B'yO_3$ . however — A — Ce — removing — a rare earth metal — one — a sort — or — two — a sort — more than — A — ' — Ce — Mg — calcium — Sr — and — Ba — inside — one — a sort — or — two — a sort — more than — B — ' — one sort in Cr, Mn, Fe, Co, and Cu or two sorts or more,  $0 < x < 0.5$ , and  $0 < y < 0.8$  — it is .

[Claim 3] The catalyst according to claim 1 or 2 which furthermore contains one sort in Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, and Au, or two sorts or more 5 or less % of the weight as noble metals.

[Claim 4] The catalyst according to claim 1, 2, or 3 which furthermore contains one sort in  $CeO_2$ ,  $O(CeZr)_2$ ,  $O(CeZrY)_2$ ,  $O(CeSi)_2$ , aluminum $2O_3$ ,  $SiO_2$ , and  $SiO_2$  and aluminum  $2O_3$ , or two sorts or more as heat-resistant support.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the catalyst suitable for especially the emission gas purification of a lean burn engine about the catalyst which processes THC (total hydrocarbon), CO (carbon monoxide), NOx (nitrogen oxides), etc. which are contained in the exhaust gas which occurs from an automobile engine, the diesel power plant for a generation of electrical energy, or a boiler.

[0002] A lean burn engine is an engine with which air controls a fuel by the conditions which entered more superfluously than the stoichiometry—amount which can be theoretically burned completely, and is operated in the usual service condition. For example, the gasoline lean burn engine operated by  $\lambda$ (excess air factor) = 1.4–1.6. It is used as that in which it was operated in stoichiometry—conditions or a fuel rich field in the time of acceleration at first, and the partialness lean burn engine operated in the Lean field also contained the diesel power plant operated by  $\lambda$ =1.02–2.0 at the time of other actuation.

[0003]

[Description of the Prior Art] As a catalyst which purifies THC, CO, NOx, etc. which are contained in the exhaust gas of an automobile engine, the three way component catalyst which makes an oxidation reduction reaction cause between NOx of an oxidizing quality, and HC of reducibility and CO is used. What supported Pt, Pd, and Rh to the activated alumina of catalyst support as such a three way component catalyst, the thing (Applied Catalysis, 48 (1989) 93–105 reference) which added La 2O3 to Pd/alumina catalyst, the thing which added CeO2 for 2OPt-Rh/aluminum3 catalyst are known.

[0004] The method of using ammonia for a reducing agent by making a platinum metal, V, Ti, etc. into a catalyst as a catalyst which removes NOx from the stationary source of a boiler etc. is common. In recent years, research of the approach of making an ion-exchange mold zeolite (for example, Cu-ZSM -5) into a catalyst, and removing NOx, using NH3 and HC as a reducing agent is done briskly.

[0005] Moreover, utilization is expected as a cheap three way component catalyst for exhaust gas clarification with which the multiple oxide which has the perovskite type structure which consists of a rare earth metal, an alkaline earth metal, and transition metals purifies CO, HC, and NOx (refer to JP,59-87046,A and JP,60-82138,A). Although CO and the clarification capacity of HC are excellent, this perovskite mold multiple oxide is a little inferior in the clarification capacity of NOx, and they are not enough to present practical use as a three way component catalyst for automobile exhaust. Then, in order to heighten the NOx clarification capacity of a perovskite mold multiple oxide catalyst, also making noble metals live together is proposed (refer to JP,5-31367,A).

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the window gate which it is required for those components to exist in the amount near amounts [ stoichiometric ] since a three way component catalyst processes simultaneously NOx which is HC, CO, and the oxidizing quality component which are a reducibility component, if the catalyst for automobile engines is explained, and purifies those three components by the ratio of air and a fuel, i.e., air-fuel ratio A/F, efficiently near 14.6 ( $\lambda$ = 1) — \*\*\* — it is. An engine output has the inclination for fuel consumption to worsen, although the field smaller than 1 is called the rich field in the field where the fuel is more superfluous and  $\lambda$  becomes large in a rich field. Conversely, a larger field than 1 is a field where air is superfluous,  $\lambda$  is called the Lean field, and although an output becomes small, it has the inclination for fuel consumption to become good. Then, the lean burn engine it runs mainly in the Lean field for the purpose of energy saving is examined.

[0007] The exhaust gas of the engine when running in the Lean field has a high residual oxygen density. When the oxygen density in exhaust gas exceeds 1%, HC and CO which are a reducibility component react selectively with residual oxygen, and stop showing activity to NOx with the three way component catalyst currently used as an automobile exhaust air gas cleanup catalyst. Since the oxygen density in exhaust gas also becomes 2 – 10% in a lean burn engine, in the conventional three way component catalyst, NOx is hardly unremovable. Moreover, in the situation that a reducing agent does not exist to the thing only containing NOx in exhaust gas, NOx is unremovable.

[0008] It is not practical from the point that equipment becomes large-scale by the approach of using ammonia for a reducing agent for including in the NOx source of release of an automobile or a migration mold, and NH3 has toxicity. Although the approach of making an ion-exchange mold zeolite a catalyst also uses NH3 and HC as a reducing agent, the rate of flow has not resulted in the level which can remove NOx efficiently in the field in which it is quick and space velocity (SV value) is big like the exhaust gas of an automobile. Moreover, it is known well that the endurance under hydrothermal is also inferior. There is also no activity over CO. This invention aims at offering the catalyst which can remove NOx also in the Lean field only as a conventional three way component catalyst.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention is a catalyst characterized by using a general formula for B site of the perovskite mold multiple oxide shown by ABO3 for the emission gas purification of a lean burn engine including nickel. This catalyst is desirable and a general formula is shown by  $A1-xA'xNi1-yByO3$ . here — A — Ce — removing — a rare earth metal — one — a sort — or — two — a sort — more than — A — ' — Ce — Mg — calcium — Sr — and — Ba — inside — one — a sort — or — two — a sort — more

than — B — one sort in Cr, Mn, Fe, Co, and Cu or two sorts or more,  $0 < x \leq 0.5$ , and  $0 < y \leq 0.8$  — it is .

[0010] It is desirable that one sort in Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, and Au or two sorts or more are furthermore included at 5 or less % of the weight of a rate as noble metals. Furthermore, it is desirable that one sort in  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{O}(\text{CeZr})_2$ ,  $\text{O}(\text{CeZrY})_2$ ,  $\text{O}(\text{CeSi})_2$ , aluminum $2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , and  $\text{SiO}_2$  and aluminum  $2\text{O}_3$  or two sorts or more are included as heat-resistant support.

[0011]

[Example]

(Example 1)

Manufacture of  $\text{NiO}_3$  perovskite mold multiple-oxide powder:  $(\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})$  What dissolved 0.09 mols of lanthanum nitrates, 0.01 mols of cerium nitrates, and 0.10 mols of nickel nitrate in 100ml of pure water, and the thing which dissolved 0.24 mols of citric acids in 100ml of pure water were mixed and agitated, and evaporation to dryness of the mixture was carried out at 70 degrees C in the vacuum by the evaporator. After moisture was lost, it held at 70 more degrees C for 8 hours. It was made ordinary pressure after returning to a room temperature after that. Then, the contents were calcinated at 300 degrees C in ejection and atmospheric air for 3 hours. Then, after the mortar ground, it calcinated at 1000 degrees C in atmospheric air for 5 hours. This powder checked that it was the perovskite structure of  $\text{ABO}_3$  mold as a result of analysis by the X diffraction.

[0012] (Example 2)

Manufacture of Rh (0.04 % of the weight) support  $(\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})$   $\text{NiO}_3$  perovskite mold multiple-oxide powder: It measured, mixed and agitated so that a nitric-acid rhodium water solution might be made into the amount of rhodiums and it might become 0.04% of the weight to the perovskite mold multiple oxide powder manufactured in the example 1. After drying the mixture at 110 degrees C for 10 hours, it calcinated at 600 degrees C for 3 hours, and Rh (0.04 % of the weight) support  $(\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})$   $\text{NiO}_3$  perovskite mold multiple oxide powder was obtained.

[0013] (Example 3)

To 100ml of pure water, Manufacture of  $\text{O}(\text{nickel}(\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})\text{O}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_3$  perovskite mold multiple oxide powder which supported Pt (0.2 % of the weight) and Rh (0.04 % of the weight) : 0.09 mols of lanthanum nitrates, What dissolved 0.01 mols of cerium nitrates, 0.07 mols of nickel nitrate, and 0.03 mols of cobalt nitrates, and the thing which dissolved 0.24 mols of citric acids in 100ml of pure water were mixed and agitated, and evaporation to dryness of the mixed liquor was carried out at 70 degrees C in the vacuum by the evaporator. After moisture was lost, it held at 70 more degrees C for 8 hours. It was made ordinary pressure after returning to a room temperature after that. Then, the contents were calcinated at 300 degrees C in ejection and atmospheric air for 3 hours. Then, after the mortar ground, it calcinated at 1000 degrees C in atmospheric air for 5 hours. This powder checked that it was the perovskite structure of  $\text{ABO}_3$  mold as a result of analysis by the X diffraction.

[0014] The nitrate water solution of the dinitro diamine platinum measured so that it might be made the amount of platinum and might become 0.2% of the weight to the obtained powder, and the nitric-acid rhodium water solution measured so that it might be made the amount of rhodiums and might become 0.04% of the weight were mixed and agitated. After drying the mixture at 110 degrees C for 10 hours,  $\text{O}(\text{nickel}(\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})\text{O}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_3$  perovskite mold multiple oxide powder which calcinated at 600 degrees C for 3 hours, and supported Pt (0.2 % of the weight) and Rh (0.04 % of the weight) was obtained.

[0015] the slurry of the surplus in order to measure the activity of the catalyst manufactured in the examples 1-3, after having added pure water to the catalyst powder obtained in the examples 1-3, respectively, considering as the slurry and making those slurries flow into the nature honeycomb support of cordierite (number of cels 400-/inch 2, the diameter of 30mm, die length of 50mm) — airstream — blowing — a purification — homogeneity was coated so that 7g of catalyst powder might remain at a time, respectively. The honeycomb behind a slurry coat was dried at 110 degrees C for 10 hours, in air, it calcinated at 600 degrees C for 3 hours, and the honeycomb-like sample was obtained.

[0016] (Example 1 of a comparison)

Conventional-type three way component catalyst (commercial three-way-component-catalyst Pt-Rh/aluminum $2\text{O}_3$ for automobiles  $\text{O}_3 + \text{CeO}_2$ ): A configuration is a \*\*\*\*\* thing at the shape of a cylinder with a diameter [ of 30mm ], and a die length of 50mm about what was supported by cordierite honeycomb support (number of cels 400-/inch 2). Per [ Pt ] unit catalyst volume is [ 1.0 g/l and Rh of the amount of noble-metals support ] 0.2 g/l.

[0017] (Example 2 of a comparison)

Copper zeolite catalyst: Carry out the wash coat of the fine particles which carried out the ion exchange to the nature honeycomb support of cordierite so that it may become a ZSM-5 mold zeolite ( $\text{SiO}_2/\text{aluminum}2\text{O}_3=40$ ) with  $\text{CuO}/\text{aluminum}2\text{O}_3=1$ , and it is \*\*\*\*\* about it to the shape of a cylinder with a diameter [ of 30mm ], and a die length of 50mm.

[0018] Activity was measured by the following model gas using the honeycomb-like sample which coated the catalyst of examples 1-3 and the example 1 of a comparison, respectively.

Model gas presentation NO 1700ppmCO 7000ppmH $_2$  2333ppmC $_3$ H $_6$  1500ppmC $_3$ H $_8$  400ppmCO $_2$  8%O $_2$  0 - 7%N $_2$  Nitrogen adjusted so that the full flow might become a part for 50L/.

[0019] Space velocity (SV) of the gas stream by which measurement temperature passes along 400 degrees C and a catalyst was made into about 85000-/time amount. The measurement result is shown in a table 1. lambda was adjusted by changing O $_2$  concentration under model gas presentation.

[0020]

[A table 1]

(浄化率 : %)

λ	実施例 1			実施例 2			実施例 3			比較例 1
	CO	HC	NOx	CO	HC	NOx	CO	HC	NOx	NOx
0.96	26	2	13	26	43	79	60	30	100	100
1.00	37	8	49	41	46	99	93	84	100	100
1.02	44	20	38	50	47	96	98	80	54	5
1.04	53	32	25	64	48	95	98	80	22	0
1.10	63	48	10	79	54	86	96	80	9	0
1.20	67	56	5	79	59	56	96	80	0	0
1.30	68	60	4	79	61	37	96	80	0	0

[0021] According to these results, the clarification capacity of NOx is maintained also in the Lean field, and the catalyst of this invention shows far big activity compared with the conventional clarification capacity. Moreover, a pyrosphere is also maintained from the temperature to which NOx clarification activity discovers the catalyst by this invention under the service condition in the Lean field. The result of having compared the elevated-temperature property when using it on condition that  $\lambda=1.2$  is shown in drawing 1. It is a continuous line as a result of [ of the catalyst of an example 2 ] measurement, and a broken line is as a result of [ of the copper zeolite catalyst of the conventional example 2 ] measurement. It is in the inclination for activity to fall at an elevated temperature, in a copper zeolite catalyst. Therefore, it can use the catalyst of this invention also as an under floor converter attached in the bottom of a car also as the member used being exposed to an elevated temperature, for example, a manifold converter attached directly under an engine, and the degree of freedom of a car layout is not only high, but can use it also with broad operation mode and exhaust gas temperature.

[0022]

[Effect of the Invention] If the catalyst of this invention is used, NOx can be purified also in a lean burn engine. Moreover, if it combines with the conventional three way component catalyst, it can be used also with the partialness lean burn engine selectively used in stoichiometric conditions or a rich field.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the catalyst of an example 2, and the temperature characteristic of the NOx decontamination capacity of the conventional copper ion-exchange zeolite.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-308578

(43) 公開日 平成7年(1995)11月28日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 J 23/84	Z A B A			
B 0 1 D 53/86	Z A B			
53/94				
		B 0 1 D 53/36	Z A B	
			1 0 2 D	
審査請求 未請求 請求項の数4		FD	(全5頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-131186

(22) 出願日 平成6年(1994)5月20日

(71) 出願人 000002967

ダイハツ工業株式会社

大阪府池田市ダイハツ町1番1号

(72) 発明者 田中 裕久

滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地

ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセンター内

(72) 発明者 山田 浩次

滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地

ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセンター内

(74) 代理人 弁理士 野口 繁雄

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【目的】 リーン領域においてもNO<sub>x</sub>を除去できるようにする。

【構成】 (La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.1</sub>)NiO<sub>3</sub>ペロブスカイト型複合酸化物粉末にさらに硝酸ロジウム水溶液をロジウム量にして0.04重量%になるように混合し、その混合物を乾燥し、焼成してRh(0.04重量%)担持(La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.1</sub>)NiO<sub>3</sub>ペロブスカイト型複合酸化物粉末を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式が $ABO_3$ で示されるペロブスカイト型複合酸化物のBサイトにNiを含むことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 一般式が $A_1-xA'xNi_{1-y}B'yO_3$ で示される請求項1に記載の触媒。ただし、AはCeを除く希土類金属の1種又は2種以上、

A'はCe、Mg、Ca、Sr及びBaのうちの1種又は2種以上、

B'はCr、Mn、Fe、Co及びCuのうちの1種又は2種以上、

$0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ である。

【請求項3】 さらに貴金属としてRu、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt及びAuのうちの1種又は2種以上を5重量%以下含む請求項1又は2に記載の触媒。

【請求項4】 さらに $CeO_2$ 、 $(CeZr)O_2$ 、 $(CeZrY)O_2$ 、 $(CeSi)O_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、及び $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ のうちの1種又は2種以上を耐熱性担体として含む請求項1、2又は3に記載の触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は自動車エンジン、発電用ディーゼルエンジン又はボイラーなどから発生する排ガスに含まれるTHC(全炭化水素)、CO(一酸化炭素)、NOx(窒素酸化物)などを処理する触媒に関し、特にリーンバーンエンジンの排ガス浄化用に適する触媒に関するものである。

【0002】 リーンバーンエンジンとは、通常の運転条件において空気が燃料を理論的に完全燃焼できる化学量論的な量よりも過剰に入った条件で制御して運転されるエンジンのことであり、例えば $\lambda$ (空気過剰率) $=1.4 \sim 1.6$ で運転されるガソリンリーンバーンエンジンや、 $\lambda=1.02 \sim 2.0$ で運転されるディーゼルエンジンを初め、加速時などでは化学量論的な条件や燃料リッチ領域で運転され、その他の動作時にはリーン領域で運転されるバーシャル・リーンバーンエンジンも含んだものとして使用されている。

## 【0003】

【従来の技術】 自動車エンジンの排ガスに含まれるTHC、CO、NOxなどを浄化する触媒としては、酸化性のNOxと還元性のHCやCOとの間で酸化還元反応を起こさせる三元触媒が用いられている。そのような三元触媒としては触媒担体の活性アルミナにPt、Pd、Rhを担持したもの、Pd/アルミナ触媒に $La_2O_3$ を添加したもの(Applied Catalysis, 48(1989) 93-105参照)、Pt-Rh/ $Al_2O_3$ 触媒に $CeO_2$ を添加したものなどが知られている。

【0004】 ボイラーなどの固定発生源からのNOxを除去する触媒としては、白金族金属又はV、Tiなどを触媒としてアンモニアを還元剤に用いる方法が一般的で

ある。近年、イオン交換型ゼオライト(例えばCu-ZSM-5)を触媒とし $NH_3$ やHCを還元剤として用いてNOxを除去する方法の研究が盛んに行なわれている。

【0005】 また、希土類金属、アルカリ土類金属及び遷移金属から構成されるペロブスカイト型構造を有する複合酸化物は、CO、HC及びNOxを浄化する安価な排ガス浄化用三元触媒として実用化が期待されている(特開昭59-87046号公報、特開昭60-82138号公報参照)。このペロブスカイト型複合酸化物はCO、HCの浄化能力は優れているが、NOxの浄化能力がやや劣っており、自動車排ガス用の三元触媒として実用に供するには十分でない。そこで、ペロブスカイト型複合酸化物触媒のNOx浄化能力を高めるために、貴金属を共存させることも提案されている(特開平5-31367号公報参照)。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 自動車エンジン用の触媒について説明すると、三元触媒は還元性成分であるHC、COと酸化性成分であるNOxを同時に処理するものである。それらの成分が化学量論的に等量に近い量で存在することが必要であり、空気と燃料の比、すなわち空燃比A/Fでは14.6( $\lambda=1$ )の近辺にそれらの3成分を効率よく浄化するウインド・ゲートをもっている。 $\lambda$ が1よりも小さい領域は燃料の方が過剰な領域でリッチ領域と呼ばれており、リッチ領域ではエンジンの出力は大きくなるが燃費が悪くなる傾向がある。逆に $\lambda$ が1より大きい領域は空気が過剰な領域であり、リーン領域と呼ばれており、出力は小さくなるが燃費が良くなる傾向がある。そこで、省エネルギーを目的として主としてリーン領域で走行するリーンバーン・エンジンが検討されている。

【0007】 リーン領域で走行したときのエンジンの排ガスは残存酸素濃度が高い。自動車排ガス浄化触媒として使用されている三元触媒では、排ガス中の酸素濃度が1%を超えてくると還元性成分であるHC、COは残存酸素と選択的に反応してNOxに対しては活性を示さなくなる。リーンバーン・エンジンでは排ガス中の酸素濃度が2~10%にもなるので、従来の三元触媒ではNOxを殆ど除去することはできない。また、排ガス中にNOxだけを含むものに対しても還元剤が存在しない状況ではNOxを除去することはできない。

【0008】 アンモニアを還元剤に用いる方法では、自動車や移動型のNOx発生源に組み込むには装置が大きかりになり、また $NH_3$ が毒性をもつ点からも実用的ではない。イオン交換型ゼオライトを触媒とする方法も $NH_3$ やHCを還元剤として用いるが、自動車の排ガスのように流速が速く空間速度(SV値)が大きな領域で効率よくNOxを除去できるレベルには至っていない。また、水熱下での耐久性が劣ることもよく知られてい

る。COに対する活性もない。本発明は従来の三元触媒としてだけでなく、リーン領域においてもNO<sub>x</sub>を除去することができる触媒を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式がABO<sub>3</sub>で示されるペロブスカイト型複合酸化物のBサイトにNiを含み、リーンバーンエンジンの排ガス浄化用に用いられることを特徴とする触媒である。この触媒は、好ましくは一般式がA<sub>1-x</sub>A'<sub>x</sub>Ni<sub>1-y</sub>B'<sub>y</sub>O<sub>3</sub>で示されるものである。ここで、AはCeを除く希土類金属の1種又は2種以上、A'はCe、Mg、Ca、Sr及びBaのうちの1種又は2種以上、B'はCr、Mn、Fe、Co及びCuのうちの1種又は2種以上、0≤x≤0.5、0≤y≤0.8である。

【0010】さらに貴金属としてRu、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt及びAuのうちの1種又は2種以上を5重量%以下の割合で含んでいることが好ましい。また、さらにCeO<sub>2</sub>、(CeZr)O<sub>2</sub>、(CeZrY)O<sub>2</sub>、(CeSi)O<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、及びSiO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のうちの1種又は2種以上を耐熱性担体として含んでいることが好ましい。

【0011】

【実施例】

(実施例1)

(La<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>)NiO<sub>3</sub>ペロブスカイト型複合酸化物粉末の製造：純水100mlに硝酸ランタン0.09モル、硝酸セリウム0.01モル及び硝酸ニッケル0.10モルを溶解したものと、純水100mlにクエン酸0.24モルを溶解したものとを混合して攪拌し、その混合物をエバポレータにて真空中で70℃で蒸発乾燥させた。水分がなくなった後、さらに70℃で8時間保持した。その後室温に戻した後、常圧にした。その後、その内容物を取り出し、大気中で300℃で3時間焼成した。その後、乳鉢で粉碎した後、大気中で1000℃で5時間焼成した。この粉末はX線回折による分析の結果、ABO<sub>3</sub>型のペロブスカイト構造であることを確認した。

【0012】(実施例2)

Rh(0.04重量%)担持(La<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>)NiO<sub>3</sub>ペロブスカイト型複合酸化物粉末の製造：実施例1で製造したペロブスカイト型複合酸化物粉末に対し、硝酸ロジウム水溶液をロジウム量にして0.04重量%になるように計量して混合し、攪拌した。その混合物を110℃で10時間乾燥した後、600℃で3時間焼成してRh(0.04重量%)担持(La<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>)NiO<sub>3</sub>ペロブスカイト型複合酸化物粉末を得た。

【0013】(実施例3)

Pt(0.2重量%)及びRh(0.04重量%)を担持した(La<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>)(Ni<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)O<sub>3</sub>ペロブスカイト

型複合酸化物粉末の製造：純水100mlに硝酸ランタン0.09モル、硝酸セリウム0.01モル、硝酸ニッケル0.07モル及び硝酸コバルト0.03モルを溶解したものと、純水100mlにクエン酸0.24モルを溶解したものとを混合して攪拌し、その混合液をエバポレータにて真空中で70℃で蒸発乾燥させた。水分がなくなった後、さらに70℃で8時間保持した。その後室温に戻した後、常圧にした。その後、その内容物を取り出し、大気中で300℃で3時間焼成した。その後、乳鉢で粉碎した後、大気中で1000℃で5時間焼成した。この粉末はX線回折による分析の結果、ABO<sub>3</sub>型のペロブスカイト構造であることを確認した。

【0014】得られた粉末に対し、白金量にして0.2重量%になるように計量したジニトロジアミン白金の硝酸塩水溶液と、ロジウム量にして0.04重量%になるように計量した硝酸ロジウム水溶液とを混合し、攪拌した。その混合物を110℃で10時間乾燥した後、600℃で3時間焼成してPt(0.2重量%)及びRh(0.04重量%)を担持した(La<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>)(Ni<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>)O<sub>3</sub>ペロブスカイト型複合酸化物粉末を得た。

【0015】実施例1～3で製作した触媒の活性を測定するために、実施例1～3で得られた触媒粉末にそれぞれ純水を加えてスラリーとし、それらのスラリーをコーゼライト質ハニカム担体(セル数400/inch<sup>2</sup>、直径30mm、長さ50mm)に流入させた後、余剰のスラリーを空気流で吹きはらい、それぞれ触媒粉末が7gずつ残るように均一にコーティングした。スラリーコート後のハニカムを110℃で10時間乾燥させ、空気中にて600℃で3時間焼成してハニカム状サンプルを得た。

【0016】(比較例1)

従来型三元触媒(市販の自動車用三元触媒Pt・Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CeO<sub>2</sub>)：形状はコーゼライトハニカム担体(セル数400/inch<sup>2</sup>)に担持されたものを直径30mm、長さ50mmの円柱状にくり抜いたものである。貴金属担持量は、単位触媒容積当りPtが1.0g/l、Rhが0.2g/lである。

【0017】(比較例2)

銅ゼオライト触媒：ZSM-5型ゼオライト(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=40)にCuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1となるようにイオン交換した粉末をコーゼライト質ハニカム担体にウォッシュコートし、それを直径30mm、長さ50mmの円柱状にくり抜いた。

【0018】実施例1～3と比較例1の触媒をそれぞれコーティングしたハニカム状サンプルを用いて下記のモデルガスにて活性を測定した。

モデルガス組成

NO	1700ppm
CO	7000ppm
H <sub>2</sub>	2333ppm

$C_3H_8$  1500ppm  
 $C_3H_8$  400ppm  
 $CO_2$  8%  
 $O_2$  0~7%  
 $N_2$  全流量が50リットル/分となるように空  
 素で調整した。

【0019】測定温度は400℃、触媒を通るガス流の  
 空間速度(SV)は約85000/時間とした。その測  
 定結果を表1に示す。 $\lambda$ はモデルガス組成中の $O_2$ 濃度  
 を変化させることによって調整した。

【0020】

【表1】

(浄化率：%)

$\lambda$	実施例1			実施例2			実施例3			比較例1
	CO	HC	NOx	CO	HC	NOx	CO	HC	NOx	NOx
0.96	26	2	18	26	43	79	60	80	100	100
1.00	37	2	43	41	46	99	93	84	100	100
1.02	44	20	38	50	47	96	98	80	54	5
1.04	53	37	25	64	48	95	98	80	22	0
1.10	63	48	10	79	54	86	96	80	9	0
1.20	67	56	5	79	59	56	98	80	0	0
1.30	68	60	4	79	61	37	96	80	0	0

【0021】これらの結果によれば、本発明の触媒はリ  
 ーン領域においてもNOxの浄化能力が維持されてお  
 り、従来の浄化能力に比べて遥かに大きな活性を示して  
 いる。また、本発明による触媒はリーン領域での運転条  
 件下においても、NOx浄化活性が発現する温度から高  
 温域でも維持される。 $\lambda=1.2$ の条件で使用したとき  
 の高温特性を比較した結果を図1に示す。実線は実施例  
 2の触媒の測定結果、破線は従来例2の銅ゼオライト触  
 媒の測定結果である。銅ゼオライト触媒では、高温で活  
 性が低下する傾向にある。そのため、本発明の触媒は、  
 高温にさらされて使用される部材、例えばエンジン直下  
 に取りつけられるマニフォールドコンバータとしても、  
 又は車両下に取りつけられる床下コンバータとしても用

いることができ、車両レイアウトの自由度が高いだけで  
 なく、幅広い運転モードや排気ガス温度でも使用すること  
 ができる。

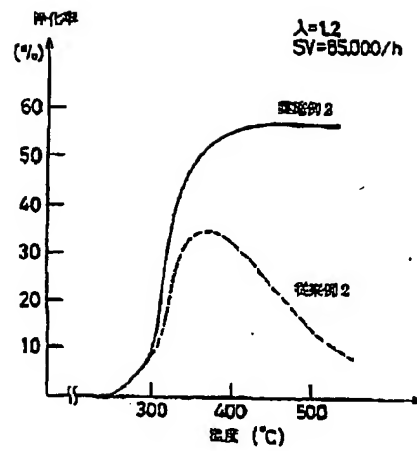
【0022】

【発明の効果】本発明の触媒を用いるとリーンバーンエ  
 ンジンにおいてもNOxを浄化することができる。ま  
 た、従来の三元触媒と組み合わせると、部分的に化学量  
 論的条件やリッチ領域で使用されるパーシャル・リーン  
 バーンエンジンでも使用することができるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2の触媒と従来の銅イオン交換ゼオライ  
 トのNOx浄化能の温度特性を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

B01J 23/89

識別記号 庁内整理番号  
ZAB A

F I

技術表示箇所

B01D 53/36

102 H